

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-253719

(43)公開日 平成8年(1996)10月1日

(51)Int.Cl.⁸

C 0 9 D
11/00
11/02

識別記号

P S Z
P T G

序内整理番号

F I

C 0 9 D
11/00
11/02

技術表示箇所

P S Z
P T G

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全7頁)

(21)出願番号 特願平8-5995

(22)出願日 平成8年(1996)1月17日

(31)優先権主張番号 特願平7-5854

(32)優先日 平7(1995)1月18日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72)発明者 佐野 ゆかり

長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコ
ーエプソン株式会社内

(72)発明者 高綱 純子

長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコ
ーエプソン株式会社内

(72)発明者 渡辺 和昭

長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコ
ーエプソン株式会社内

(74)代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 インクジェット記録方法に好ましく用いられるインク組成物

(57)【要約】

【課題】 インクジェット記録方法において、記録ヘッドの目詰まりを起こさず、高印字品質が得られ、さらに保存安定性が高いインク組成物の提供。

【解決手段】 顔料と、分散剤と、水とを少なくとも含んでなるインク組成物であって、分散剤がカルボキシル基を有する高分子分散剤であり、さらにアルカリ金属の水酸化物と、一以上の水酸基を有するアルコールアミンとを含んでなる、インク組成物を用いる。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】顔料と、分散剤と、水とを少なくとも含んでなるインク組成物であって、分散剤がカルボキシル基を有する高分子分散剤であり、さらにアルカリ金属の水酸化物と、一以上の水酸基を有するアルコールアミンとを含んでなる、インク組成物。

【請求項2】前記アルカリ金属の水酸化物を0.1～1重量%、一以上の水酸基を有するアルコールアミンを0.1～2重量%の量含んでなる、請求項1記載のインク組成物。

【請求項3】前記アルカリ金属の水酸化物が、リチウム、ナトリウム、およびカリウムのからなる群から選ばれるアルカリ金属の水酸化物である、請求項1または2記載のインク組成物。

【請求項4】前記アルコールアミンがモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、およびトリエタノールアミンからなる群から選ばれるものである、請求項1～3のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項5】インクジェット記録方法に用いられる、請求項1～4のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項6】請求項1～4のいずれか一項に記載のインク組成物の液滴を吐出し、記録媒体にインク液滴を付着させる工程を含んでなる、インクジェット記録方法。

【請求項7】イエローインク組成物、マゼンタインク組成物、およびシアンインク組成物、さらに場合によってブラックインク組成物を用いてカラー印字を行う、請求項6に記載のインクジェット記録方法。

【請求項8】請求項1～4のいずれか一項に記載のインク組成物によって記録が行われた、記録物。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の背景】****【発明の分野】**

本発明は、顔料を着色剤として含有してなるインク組成物に関し、とりわけインクジェット記録方法において好ましく使用されるインク組成物に関する。

【0002】背景技術

インク組成物としては、着色剤としての染料と水性媒体とを含んでなる、水性インク組成物が種々実用化されている。しかし、これら水性インク組成物においては、着色剤としての染料の性質上、印字物の耐光性や、耐水性が劣るという課題が指摘されている。そこで、着色剤として顔料を用いたインク組成物の提案がなされている。

【0003】しかしながら、顔料は基本的に水系溶媒および有機系溶媒に不溶である。よって、顔料系インクでは、顔料を媒体中に安定に微分散させる必要がある。特にインクジェット記録方法に用いられるインク組成物にあっては、微細なノズルからインク滴を吐出させる必要があるため、析出物の発生はこのノズルの目詰まりの原

因となるからである。

【0004】顔料を安定にインク組成物中に分散させる提案が種々なされている。例えば、特公昭55-35434号公報には顔料を分散する分散剤として親油性部分と親水性部分を持つ重合体の利用が提案されている。また、特公平4-5703号公報には顔料を分散する分散剤として、特定範囲の分子量を有する親油性部分と親水性部分を持つ重合体の使用を提案している。

【0005】しかしながら、顔料を安定に含んだインク組成物への希求は依然として存在している。とりわけインクジェット記録方法にあっては、インク組成物に対する要求性能が益々高まってきている背景がある。インクジェット記録方法に用いられるインク組成物にあっては、上記のように記録ヘッドのノズルを目詰まりさせないことに加え、にじみが少なく、印字濃度の高い画像が実現できることが要求される。さらに、インク組成物には、吐出条件（例えば、圧電素子の駆動電圧、駆動周波数、吐出オリフィスの形状と材質、吐出オリフィス径）に適合した液物性（例えば、粘度、表面張力、電導度）を有していることが求められる。

【0006】

【発明の概要】本発明は、顔料をより安定に含んでなるインク組成物の提供をその目的としている。

【0007】更に本発明は、記録ヘッドの目詰まりがなく、良好な品質の画像を実現できるインクジェット記録用インク組成物の提供をその目的としている。

【0008】本発明者らは、今般、特定の分散剤と、アルカリ金属の水酸化物と、一以上の水酸基を有するアルコールアミンとを組み合わせることで、良好な特性のインク組成物が得られることを見出した。本発明はかかる知見に基づくものである。

【0009】従って、本発明によるインク組成物は、顔料と、分散剤と、水とを少なくとも含んでなるインク組成物であって、分散剤がカルボキシル基を有する高分子分散剤であり、さらにアルカリ金属の水酸化物と、一以上の水酸基を有するアルコールアミンとを含んでなるものである。

【0010】**【発明の具体的な説明】****40 インク組成物を用いた記録**

本発明によるインク組成物、例えばボールペン、万年筆などの筆記具による記録方法に加えて、インクジェット記録方法に好ましく利用することができる。

【0011】特にインクジェット記録方法に用いられた際には、記録ヘッドの目詰まりを極めて低いレベルに抑制することができる。特に、本発明によるインク組成物によれば、記録ヘッドの微細なノズルにおいて析出物の発生が有効に促進されることが観察された。より具体的には、本発明によるインク組成物が充填された記録ヘッドは、インク組成物の蒸発防止のために通常行われるキ

(3)

3

ヤップの装着が行われず、40℃の環境温度という過酷な状態に1ヶ月間放置された後も、直ちに良好な印字を可能にする。このような効果は、アルカリ金属の水酸化物と一以上の水酸基を有するアルコールアミンとを同時に添加したインク組成物において極めて顕著に観察され、これらの何れか一方のみの添加によっては観察されなかった。このような共存の効果は当業者には極めて意外な事実であると思われる。

【0012】分散剤

本発明で用いられる分散剤は、カルボキシル基を有する高分子分散剤である。たとえば、カルボキシル基を有し、その塩とされることで水に可溶な樹脂が好ましく使用出来、その具体例としてはポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、アクリル酸-アクリロニトリル共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-アクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-メタクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン- α -メチルスチレン-アクリル酸共重合体、スチレン- α -メチルスチレン-アクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体、酢酸ビニル-エチレン共重合体、酢酸ビニル-脂肪酸ビニルエチレン共重合体、酢酸ビニルマレイン酸エステル共量合体、酢酸ビニルクロトン酸共重合体、酢酸ビニルアクリル酸共重合体等が挙げられる。

【0013】本発明の好ましい態様によれば、これらの樹脂は、重量平均分子量が3,000~50,000であるのが好ましく、より好ましくは5,000~30,000、最も好ましくは7,000~15,000である。

【0014】分散剤の添加量は、顔料を安定に分散させ、本発明の他の効果を損なわない範囲で適宜決定されてよい。本発明の好ましい態様によれば、その使用量は顔料:分散剤として1:0.06~1:3の範囲が好ましく、より好ましくは1:0.125~1:3の範囲である。

【0015】アルカリ金属の水酸化物

本発明の好ましい態様によれば、アルカリ金属の水酸化物は、リチウム、ナトリウム、およびカリウムから選択されるアルカリ金属の水酸化物であるのが好ましい。

【0016】本発明の好ましい態様によれば、その添加量はインク組成物に対して、0.1~1重量%の範囲であるのが好ましく、より好ましくは0.1~0.5重量%の範囲である。

【0017】アルコールアミン

本発明に用いられるアルコールアミンは、少なくとも一つの水酸基を有するものである。本発明の好ましい態様によれば、アルコールアミンは、モノエタノールアミ

ン、ジエタノールアミン、およびトリエタノールアミンからなる群から選択されるのが好ましい。

【0018】本発明の好ましい態様によれば、その添加量はインク組成物に対して0.1~2重量%の範囲であるのが好ましく、より好ましくは0.1~1重量%の範囲である。

【0019】顔料

本発明における顔料としては、特別な制限無しに無機顔料、有機顔料を使用することができる。

【0020】無機顔料としては、酸化チタンおよび酸化鉄に加え、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法等の公知の方法によって製造されたカーボンブラックを利用することができる。また、有機顔料としては、アゾ顔料（アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料竿を含む）、多環式顔料（例えは、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロン顔料等）、染料キレート（例えは、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレート等）、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック等を利用することができます。

【0021】本発明による好ましい態様によれば、これらの顔料のうち、水と親和性の良いものが好ましく用いられる。

【0022】顔料の粒径は、10μm以下が好ましく、さらに好ましくは1μm以下である。インク組成物中の着色剤としての顔料の添加量は、0.5~2.5重量%程度が好ましく、より好ましくは2~1.5重量%程度である。

【0023】本発明において好ましく用いられる顔料の具体例として、黒色用としては、ファーネスブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック（C.I. ピグメントブラック7）類、または銅、鉄（C.I. ピグメントブラック11）、酸化チタン等の金属類、アニリンブラック（C.I. ピグメントブラック1）等の有機顔料が挙げられる。

【0024】さらにカラー用としては、C.I. ピグメントトイエロー1（ファストトイエローG）、3、12（ジスアゾトイエローAAA）、13、14、17、24、34、35、37、42（黄色酸化鉄）、53、55、81、83（ジスアゾトイエローHR）、95、97、98、100、101、104、108、109、110、117、120、138、153、C.I. ピグメントオレンジ5、13、16、17、36、43、51、C.I. ピグメントレッド1、2、3、5、17、22（ブリリアントファーストスカッテト）、23、31、38、48:2（パーマネントレッド2B(Ba)）、48:2（パーマネントレッド2B(Ca)）、48:3（パーマネントレッド2B(S

(4)

5

r))、48:4(パーマネントレッド2B(M
n))、49:1、52:2、53:1、57:1(ブ
リリアントカーミン6B)、60:1、63:1、6
3:2、64:1、81(ローダミン6Gレーキ)、8
3、88、101(べんがら)、104、105、10
6、108(カドミウムレッド)、112、114、1
22(キナクリドンマゼンタ)、123、146、14
9、166、168、170、172、177、17
8、179、185、190、193、209、21
9、C. I. ピグメントバイオレット1(ローダミンレ
ーキ)、3、5:1、16、19(キナクリドンレッ
ド)、23、38、C. I. ピグメントブルー1、2、
15(フタロシアニンブルーR)、15:1、15:
2、15:3(フタロシアニンブルーG)、15:4、
15:6(フタロシアニンブルーE)、16、17:
1、56、60、63、C. I. ピグメントグリーン
1、4、7、8、10、17、18、36、等、その他
顔料表面を樹脂等で処理したグラフトカーボン等の加工
顔料等が使用できる。

【0025】水およびその他の成分

本発明によるインク組成物を構成する水は、イオン交換水、限外濾過水、逆浸透水、蒸留水などの純粋、超純水であるのが好ましい。更に、紫外線照射、過酸化水素の添加により殺菌した水を用いることで、長期保存に際しかび、バクテリアなどの発生を防止できるので好ましい。

【0026】本発明に用いられるインク組成物は、水以外に溶媒として水溶性有機溶媒を含有してもよい。その好ましい例としては、メタノール、エタノール、n-ブロバノール、iso-ブロバノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、iso-ブタノール、n-ペンタノール等の一価アルコール類、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテルなどのエーテル類、尿素、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の含窒素化合物が挙げられる。

【0027】これら有機溶媒の添加量は、好ましくはインク組成物の0.5~40重量%、より好ましくは2~20重量%の範囲である。

【0028】また、本発明の好ましい態様によれば、本発明に用いられるインク組成物は、糖類をさらに含んで

6

なる。好ましい糖類の具体例としては、 α -シクロデキストリン、グルコース、キシロース、スクロース、マルトース、アラビノース、マルチトール、デンプン等の單糖類、二糖類、多糖類、糖誘導体等が挙げられる。

【0029】本発明に用いられるインク組成物は、その諸物性を改善するために、必要に応じて適当な添加剤を添加することができる。添加剤の具体例としては、粘度調整剤、表面張力調整剤、pH調整剤、防カビ剤、防腐剤などが挙げられる。具体的には、インクの表面張力を調整し、記録紙上のドット径を調整する水溶性のアニオニン性、カチオン性、両性、ノニオン性の界面活性剤を一種類または複数種を添加してもよい。また、リン酸二水素カリウム、リン酸二水素ナトリウム等のpH調整剤、安息香酸、ジクロロフェン、ヘキサクロロフェン、ソルビン酸、p-ヒドロキシ安息香酸エステル、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、デヒドロ酢酸ナトリウム、1, 2-ベンゾチアゾリン-3-オン(製品名:プロギセルXLII (ICI製))、3, 4-イソチアゾリン-3-オン等を防カビ、防腐、防錆等の目的で含むことができる。さらにノズル乾燥防止の目的で、尿素、チオ尿素、エチレン尿素等を添加することができる。

【0030】インクの諸物性は適宜制御されてよいが、好ましい態様によればインク組成物の粘度は50mPa・秒以下であるのが好ましく、より好ましくは25mPa・秒以下である。この範囲であることでインク組成物は安定に記録ヘッドから吐出される。また、インク組成物の表面張力も適宜決定されてよいが、カラーの多色印字にあってはカラーインク組成物の表面張力が30~50mN/m(25°C)であるのが好ましい。

【0031】インク組成物の製造

本発明によるインクは、前記成分を適当な方法で分散し、混合することによって製造することができる。好ましくは有機溶剤および揮発性の成分を除いた混合物を適当な分散機(例えは、ボールミル、ロールミル、ザンドミル、アトライター、アジテーターミル、ヘンシェルミキサー、コロイドミル、ジェットミル、オングミル、超音波モジナイザー等)で混合し、均質な組成物としてから有機溶剤および揮発性の成分を添加するのが好ましい。その後、粗大粒子および異物を除去する為に、金属フィルター、メンブレンフィルター等を用いた減圧および加圧濾過や遠心分離を行うのが好ましい。

【0032】

【実施例】本発明を以下の実施例によって詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0033】なお、以下において組成比はすべて重量%で表すものとする。

【0034】実施例1

(5)

7

<u>成分A</u>	<u>組成比</u>
カーボンブラック (三菱化成(株)製: MA 7)	1.8
スチレンーアクリル酸共重合体 のアンモニウム塩	3.6
イオン交換水	残量
<u>成分B</u>	<u>組成比</u>
成分Aの顔料分散液	33.3
水酸化カリウム	0.1
トリエタノールアミン	0.9
グリセリン	1.5
エタノール	3
イオン交換水	残量

上記成分Aをジェットミルで混合攪拌し、粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下になったことを顕微鏡観察により確認した後、成分Bを混合した。その後、 $3 \mu\text{m}$ のメンブランフィルターにて加圧濾過して、ゴミおよび粗大粒子を除去して、インク組成物としてた。

【0035】以下の実施例2～7ならびに比較例1および2のインク組成物を実施例1とほぼ同様にして調製した。²⁰

【0036】実施例2

<u>成分A</u>	<u>組成比</u>
カーボンブラック (コロンビヤン ・カーボン社製: Raven 1080)	2.0
スチレンーエタノールアミン	4
イオン交換水	残量
<u>成分B</u>	<u>組成比</u>
成分Aの顔料分散液	2.5
水酸化カリウム	0.2
トリエタノールアミン	2
グリセリン	8
エタノール	3
イオン交換水	残量

【0037】実施例3

<u>成分A</u>	<u>組成比</u>
カーボンブラック (三菱化成株式会社製: MA100)	1.5
スチレンーエタノールアミン	3
イオン交換水	残量
<u>成分B</u>	<u>組成比</u>
成分Aの顔料分散液	4.0
水酸化ナトリウム	0.5
モノエタノールアミン	0.1
トリエタノールアミン	1.2
エタノール	2
イオン交換水	残量

【0038】実施例4

<u>成分A</u>	<u>組成比</u>
カーボンブラック (MA 7)	1.8
スチレンーエタノールアミン	3.6
イオン交換水	残量
<u>成分B</u>	<u>組成比</u>
成分Aの顔料分散液	33.3
水酸化カリウム	1
トリエタノールアミン	1
グリセリン	5
エタノール	2
イオン交換水	残量

【0039】実施例5

<u>成分A</u>	<u>組成比</u>
銅フタロシアニン	19.5
スチレンーエタノールアミン	4
イオン交換水	残量
<u>成分B</u>	<u>組成比</u>
成分Aの顔料分散液	1.5
水酸化カリウム	0.1
トリエタノールアミン	0.9
グリセリン	1.0
エタノール	2
イオン交換水	残量

【0040】実施例6

<u>成分A</u>	<u>組成比</u>
C. I. ピグメントレッド122	1.9
スチレンーエタノールアミン	4
イオン交換水	残量
<u>成分B</u>	<u>組成比</u>
実施例5の成分Bと同じ	

【0041】実施例7

<u>成分A</u>	<u>組成比</u>
C. I. ピグメントイエロー17	1.3
スチレンーエタノールアミン	2.7
イオン交換水	残量
<u>成分B</u>	<u>組成比</u>
実施例5の成分Bと同じ	

【0042】比較例1

(6)

9

<u>成分A</u>	<u>組成比</u>
カーボンブラック (MA 7)	1 8
スチレンーアクリル酸共重合体の アンモニウム塩	3. 6
イオン交換水	残量
<u>成分B</u>	<u>組成比</u>
成分Aの顔料分散液	3 3. 3
水酸化カリウム	0. 1
グリセリン	1 5
エタノール	3
イオン交換水	残量

この比較例1はトリエタノールアミンを添加しない組成である。

【0043】比較例2

<u>成分A</u>	<u>組成比</u>
カーボンブラック (MA 7)	1 8
スチレンーアクリル酸共重合体の アンモニウム塩	3. 6
イオン交換水	残量
<u>成分B</u>	<u>組成比</u>
成分Aの顔料分散液	3 3. 3
トリエタノールアミン	0. 9
グリセリン	1 5
エタノール	3
イオン交換水	残量

この比較例2は水酸化カリウムを添加しない組成である。

【0044】評価試験

以上得られた実施例1～7ならびに比較例1および2のインクを用いて以下に示す評価を行った。

【0045】評価1：目詰まり評価

インクジェットプリンタMJ-500 (セイコーベンソン株式会社製)によって印字を行い、記録ヘッドの全ノズルより吐出可能であることを確認した。その後、プリンタを停止して、インク供給口およびノズルキャップをそれぞれ開放させた状態とし、そのまま常温および40°Cで放置した。1カ月後、再び正常な印字が可能となるまでにクリーニング操作において吸引したインク吸引量を次のように評価した。

1 cc 以下-○

1 超過 5 cc 以下-△

10

* 5 cc 超過-X

評価2：印字品質

以下に示す10紙にインクジェットプリンタMJ-500により印字を行い、目視で観察したにじみの程度を次の基準で評価した。

【0046】評価紙

- 1) Xerox P (富士Xerox)
- 2) Ricoh 6200 (リコー)
- 3) EPP (セイコーベンソン)
- 4) Xerox R (再生紙、富士Xerox社)
- 5) やまゆり (再生紙、本州製紙)
- 6) Conqueror Laid; ヨーロッパ紙
- 7) Rapid Copy; ヨーロッパ紙
- 8) Mode Copy; ヨーロッパ紙
- 9) Neenah Bond; アメリカ紙
- 10) Xerox 40243R721; アメリカ紙

評価基準

にじみ、ひげがなく群明な印字である-○

にじみ、ひげが若干発生した-△

にじみ、ひげが顕著である-X

【0047】評価3：印字濃度

評価2で用いた10紙上に実施例1～4のブラックインク組成物による印字を行い、その印字濃度を、マクペスPCMII濃度計により、スリット径200μm、10ポイント測定の条件で測定した。その平均値を以下の判断基準にしたがって評価した。

OD値1. 4以上-○

OD値1. 3以上1. 4未満-○

OD値1. 3未満-X

【0048】評価4：保存安定性

インク組成物をガラス瓶に密閉し、ガラス瓶を環境温度が室温、-20°C、または50°Cに、2カ月放置した。その後、インク組成物中の顔料粒子の凝集度合を顕微鏡で観察した。その結果を次のように評価した。

すべての温度域で凝集、固化なし-○

低温域のみ凝集傾向あり-△

凝集、固化あり-X

【0049】

40

*

第1表

実施例	評価1		評価2	評価3	評価4
	常温	40°C			
1	○	○	○	○	○
2	○	○	○	○	○
3	○	○	○	○	○
4	○	○	○	○	○
5	○	○	○	-	○

(7)

6	◎	◎	◎	—	◎
7	◎	◎	◎	—	◎
比較例					
1	◎	△	◎	◎	◎
2	◎	△	◎	◎	◎

フロントページの続き

(72) 発明者 竹本清彦
長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコ
一エプソン株式会社内

